

## PREPARATION OF PHENOL-BASED POLYOL AND PREPARATION OF POLYURETHANE RESIN AND POLYURETHANE FOAM

**Publication number:** JP11217431

**Publication date:** 1999-08-10

**Inventor:** KANEMATSU AKIHITO; SUZUKI KAZUO; TAKASAKI MICHIIYA; IZUKAWA TSUKURU

**Applicant:** MITSUI CHEMICALS INC

**Classification:**

**- international:** C08J9/02; C08G18/00; C08G18/48; C08G65/28; C08G101/00; C08J9/00; C08G18/00; C08G65/00; (IPC1-7): C08G65/28; C08G18/00; C08G18/48; C08J9/02; C08G18/48; C08G101/00; C08L75/04

**- european:**

**Application number:** JP19980022284 19980203

**Priority number(s):** JP19980022284 19980203

**Report a data error here**

### Abstract of JP11217431

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of preparing a phenol-based polyol having a high terminal primary hydroxyl rate without complicated post-reaction treatments and methods of preparing a polyurethane resin and a polyurethane foam using the same. **SOLUTION:** A method of preparing a phenol-based polyol comprises adding an alkylene oxide to a phenol-based compound, wherein the phenol-based compound is reacted with 5-50 wt.% of the alkylene oxide, based on the phenol-based compound, containing at least 50 wt.% of an alkylene oxide having 3 or more carbon atoms at 80-150 deg.C in the presence of a basic catalyst and the resulting reactant is then reacted with 1.3-10 mols of ethylene oxide per mol of hydroxyl groups of the reactant.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

7

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217431

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

---

(51)Int.Cl. C08G 65/28  
C08G 18/00  
C08G 18/48  
C08J 9/02  
// (C08G 18/48  
C08G101:00 )  
C08L 75:04

---

(21)Application number : 10-022284

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 03.02.1998

(72)Inventor : KANEMATSU AKIHITO  
SUZUKI KAZUO  
TAKASAKI MICHIIYA  
IZUKAWA TSUKURU

---

(54) PREPARATION OF PHENOL-BASED POLYOL AND PREPARATION OF POLYURETHANE RESIN AND POLYURETHANE FOAM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing a phenol-based polyol having a high terminal primary hydroxyl rate without complicated post-reaction treatments and methods of preparing a polyurethane resin and a polyurethane foam using the same.

SOLUTION: A method of preparing a phenol-based polyol comprises adding an alkylene oxide to a phenol-based compound, wherein the phenol-based compound is reacted with 5-50 wt.% of the alkylene oxide, based on the phenol-based compound, containing at least 50 wt.% of an alkylene oxide having 3 or more carbon atoms at 80-150° C in the presence of a basic catalyst and the resulting reactant is then reacted with 1.3-10 mols of ethylene oxide per mol of hydroxyl groups of the reactant.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of the phenol system polyol characterized by being the manufacture approach of the phenol system polyol which adds alkylene oxide to a phenol system compound, making the alkylene oxide in which a carbon number contains three or more alkylene oxide at least 50% of the weight react five to 50% of the weight to a phenol system compound under existence of a basic catalyst in 80-150 degrees C, and subsequently making 1.3-10 mols per one mol of hydroxyl groups of the obtained reactant and ethyleneoxide react.

[Claim 2] The manufacture approach of the phenol system polyol according to claim 1 characterized by phenol system compounds being bisphenols.

[Claim 3] The manufacture approach of phenol system polyol according to claim 1 that a carbon number is characterized by being at least one sort of compounds with which three or more alkylene oxide was chosen from the group which consists of propylene oxide, butylene KISAIDO, and styrene oxide.

[Claim 4] The manufacture approach of phenol system polyol given in any 1 term of claims 1-3 to which the hydroxyl value of polyol is characterized by 60 - 620 mgKOH/g and the rate of end first class hydroxylation being at least 90%.

[Claim 5] The manufacture approach of the polyurethane resin characterized by being the manufacture approach of the polyurethane resin to which an active hydrogen compound and the poly isocyanate are made to react, manufacturing phenol system polyol by the approach of a publication in any 1 term of claims 1-4, and using this phenol system polyol as an active hydrogen compound.

[Claim 6] The manufacture approach of the polyurethane foam characterized by being the manufacture approach of polyurethane foam to which an active hydrogen compound and the poly isocyanate are made to react under existence of a catalyst, a foaming agent, and a foam stabilizer, manufacturing phenol system polyol by the approach of a publication in any 1 term of claims 1-4, and using this phenol system polyol as an active hydrogen compound.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to each manufacture approach of of the polyurethane resin and polyurethane foam which used the manufacture approach of this polyol for the manufacture approach of phenol system polyol, and the list. In low temperature, carbon numbers, such as propylene oxide, add three or more alkylene oxide to phenol system compounds, such as bisphenol A, first comparatively. detailed -- the bottom of existence of a basic catalyst, and 80-150 degrees C -- subsequently Addition polymerization actuation of the alkylene oxide which adds ethyleneoxide to the obtained reactant is simple. And it is related with each manufacture approach of of the polyurethane resin and polyurethane foam which used the manufacture approach of this phenol system polyol for the manufacture approach of the phenol system polyol which has a high rate of Masakazu Sue class hydroxylation, and the list.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Generally as an approach of adding alkylene oxide to a phenol system compound, and manufacturing phenol system polyol, the approach of making it react at the temperature more than the melting point of a phenol system compound or the approach of performing by the dissolution system or the dispersed system using a solvent is learned. As a solvent, alkylene oxide and a reactant low inactive solvent are used.

**[0003]** It is easy to disassemble phenol system compounds, such as bisphenol A, into the bottom of the elevated temperature more than the melting point. As a method of improving these oxy-alkylation, the approach of adding alkylene oxide to a melting-like phenol system compound is indicated by JP,52-29308,B in the 160-185-degree C elevated temperature using lithium catalysts, such as a lithium hydroxide and an acetic-acid lithium. Although it is possible to suppress disassembly of a phenol system compound to some extent by using a lithium catalyst, since it is severe, it is easy to produce a by-product at an elevated temperature [ reaction condition ].

**[0004]** On the other hand, although there is also the approach of adding alkylene oxide into a non-solvent or an inert solvent at a phenol system compound using a basic catalyst, since the reaction of a basic catalyst and the hydroxyl group of phenol nature stops being able to progress easily, a reaction rate becomes slow. Therefore, it is necessary to make it react at the elevated temperature more than the melting point of a phenol system compound, or to make [ many ] the amount of catalysts. However, a reaction condition becomes comparatively severe, the reaction selectivity of a phenolic hydroxyl group and an alcoholic hydroxyl group falls, and a dishcloth becomes large by the addition mol of alkylene oxide, and it has a fault, like survival of a phenolic hydroxyl group increases.

**[0005]** At the sacrifice of the fall of a reaction rate, as an approach of adding alkylene oxide to a phenol system compound under relaxation conditions, a phenol system compound is dissolved in a solvent and the method of making alkylene oxide react to the bottom of catalyst existence is usually learned. Although organic solvents, such as the solvent which may dissolve a phenol system compound, for example, toluene etc., are used as a solvent, it is difficult that a solvent is inflammability, that recovery of a solvent is complicated, and to fully perform recovery of a

solvent, and it difficult to attain sufficient economical efficiency and quality for the reasons of remaining in part in polyol.

[0006] Moreover, it is reported to the bottom of catalyst existence that how to make it reacting is also the alkylene oxide of the amount of specification, using water as a distributed solvent (JP,60-48942,A, JP,2543522,B). However, in order to carry out an addition reaction to alkylene oxide, if the reduced pressure removal after reaction termination etc. does not remove water, it not only consumes many \*\*\*\*\* and heat sources, but it requires long duration. Moreover, the urethane foam which has sufficient mechanical strength is not obtained by the effect of the propylene glycol which carries out a byproduction. When using an organic solvent as a reaction medium, it not only consumes many heat sources by reduced pressure removal etc., but manufacture takes long duration.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can react at low temperature comparatively in view of the above-mentioned problem, without using a special catalyst and a special solvent, and is to offer the manufacture approach of the phenol system polyol which does not require a complicated alkylene oxide addition polymerization process, and has a high rate of Masakazu Sue class hydroxylation. Other purposes of this invention are to offer each manufacture approach of the polyurethane resin and polyurethane foam using the manufacture approach of said phenol system polyol.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached [ that the above-mentioned purpose can be attained and ] header invention by making the amount of specification of the alkylene oxide to which a carbon number uses three or more alkylene oxide as a principal component react first to a phenol system compound under existence of a basic catalyst, and subsequently making the ethyleneoxide of the amount of specification react to the obtained reactant, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained.

[0009] Namely, the 1st invention of this invention is the manufacture approach of the phenol system polyol which adds alkylene oxide to a phenol system compound, and is set at 80-150 degrees C. The alkylene oxide in which a carbon number contains three or more alkylene oxide at least 50% of the weight is made to react five to 50% of the weight to a phenol system compound under existence of a basic catalyst. Subsequently It is the manufacture approach of the phenol system polyol characterized by making 1.3-10 mols per one mol of hydroxyl groups of the obtained reactant and ethyleneoxide react.

[0010] The 2nd invention of this invention is the manufacture approach of the polyurethane resin to which manufacture phenol system polyol by said approach, and the obtained phenol system polyol and the poly isocyanate are subsequently made to react. Moreover, the 3rd invention of this invention is the manufacture approach of polyurethane foam to which manufacture phenol system polyol by said approach, and the obtained phenol system polyol and the poly isocyanate are subsequently made to react under existence of a catalyst, a foaming agent, and a foam stabilizer.

[0011] The description of the 1st invention of this invention is to face adding alkylene oxide to a phenol system compound, first add the alkylene oxide to which carbon numbers, such as propylene oxide, use three or more alkylene oxide as a principal component, and add ethyleneoxide subsequently. Moreover, reaction temperature is under the melting point of a phenol system compound, and it is in being low temperature comparatively. Furthermore, it is in not using a reaction solvent.

[0012] The phenol system polyol obtained by the 1st invention of this invention does not include the decomposition product of a phenol system compound. The rate of first-class hydroxylation of an end is 90% or more, and is very high. It faces adding alkylene oxide, and in order to first add the alkylene oxide to which carbon numbers, such as propylene oxide, use three or more alkylene oxide as a principal component, it is not necessary to use a reaction solvent. After treatment complicated after reacting to the top where safety is high is not required. Moreover, the polyurethane resin and polyurethane foam which are obtained by other invention of this invention

are excellent in mechanical properties, such as dimensional stability and compressive strength.  
[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. First, the manufacture approach of the phenol system polyol of this invention is explained. The outline of the manufacture approach of the phenol system polyol of this invention makes the amount of specification of the alkylene oxide to which a carbon number uses three or more alkylene oxide as a principal component react to a phenol system compound first in specific temperature under existence of a basic catalyst, and, subsequently makes the ethyleneoxide of the amount of specification react to the obtained reactant.

[0014] As a phenol system compound used for this invention, bisphenol A, Bisphenol F, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) butane, Bisphenol S, a novolak, a resol, hydroquinone, resorcinol, a halogenation bisphenol (for example, tetrabromobisphenol A, tetra-chloro bisphenol A, a tetrabromo bisphenol (S)), etc. are mentioned. Two or more sorts of these may be used together. Bisphenol A, Bisphenol F, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) butane, Bisphenol S (these are hereafter called bisphenols), etc. are desirable among the above. It is bisphenol A still more preferably. As a commercial item, the Mitsui Chemicals, Inc. make, trade name: bisphenol A, etc. are mentioned.

[0015] As with a carbon numbers of three or more alkylene oxide used by this invention, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, cyclohexene oxide, epichlorohydrin, epibromohydrin, methyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, etc. are mentioned. Two or more sorts of these may be used together. They are propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, etc. preferably among these.

[0016] As a basic catalyst used for the reaction of a phenol system compound and alkylene oxide, alkaline metals, alkaline earth metal, and an amine compound are mentioned. As alkaline metals and alkaline earth metal For example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, a hydroxylation rubidium, It is the hydroxide of alkali metal, such as cesium hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, a strontium hydroxide, or a barium hydroxide, or alkaline earth metal. A lithium carbonate, a sodium carbonate, potassium carbonate, a carbonic acid rubidium, cesium carbonate, It is the carbonate of alkali metal, such as a magnesium carbonate, a calcium carbonate, or a barium carbonate, or alkaline earth metal, and they are hydrogencarbonates, such as a potassium hydrogencarbonate, a sodium hydrogencarbonate, and carbonic acid hydrogen caesium, etc.

[0017] As an amine compound, triethylamine, dimethylethanolamine, a pyridine, methyl dimethylamine, tree n propylamine, dimethylpalmitylamine, a dimethyl octyl amine, etc. are mentioned, for example. these catalysts are independent — or two or more sorts can be used together. The amount of the basic catalyst used is 0.01 - 10 weight section to the phenol system compound 100 weight section.

[0018] The alkylene oxide to which a carbon number uses three or more alkylene oxide as a principal component is made to react to a phenol system compound first under existence of the above-mentioned basic catalyst in this invention. The amount of the alkylene oxide used to which a carbon number uses three or more alkylene oxide as a principal component is 5 - 50 % of the weight to a phenol system compound. It becomes [ the churning load of a reaction machine ] large that it is less than 5 % of the weight and is not realistic. On the other hand, when it exceeds 50 % of the weight, the inclination for mechanical properties, such as polyurethane resin obtained from the phenol system polyol of this invention, the dimensional stability of polyurethane foam, and compressive strength, to fall is shown.

[0019] A carbon number may mix and use ethyleneoxide for three or more alkylene oxide. As for the amount of mixing of ethyleneoxide, it is desirable that it is 50 or less % of the weight. If it exceeds 50 % of the weight, the synthetic time amount of phenol system polyol becomes long, and is not desirable.

[0020] Subsequently, ethyleneoxide is made to react to the obtained reactant. The amount of the ethyleneoxide used has desirable 1.3-10 mols to one mol of hydroxyl groups of a reactant with which the carbon number added the alkylene oxide which uses three or more alkylene oxide as a principal component, and was obtained. The rate of end first class hydroxylation becomes

being less than 1.3 mols with less than 90%, and an urethane-ized reaction becomes slow. When it exceeds ten mols, the inclination for mechanical properties, such as polyurethane resin obtained from the phenol system polyol of this invention, the dimensional stability of polyurethane foam, and compressive strength, to fall is shown.

[0021] The addition reaction of the alkylene oxide to a phenol system compound is performed in a 80-150-degree C temperature requirement. It is a 90-130-degree C temperature requirement preferably. If reaction temperature becomes less than 80 degrees C, the reaction time of alkylene oxide will become long. If reaction temperature exceeds 150 degrees C, a by-product will increase. A reaction maximum pressure is performed by 10 kgf/cm<sup>2</sup> (980kPa). more — desirable — 7 kgf/cm<sup>2</sup> (686kPa) — they are 6 kgf/cm<sup>2</sup> (588kPa) most preferably. If reaction pressure becomes higher than 10 kgf/cm<sup>2</sup> (980kPa), a by-product will increase.

[0022] In the manufacture approach of the phenol system polyol of this invention, in order to remove the basic catalyst which remains after the above-mentioned reaction, it is desirable to carry out well-known after treatment. The following approach is mentioned as the after-treatment approach for removal of a basic catalyst.

[0023] How to process with at least one kind of neutralizer chosen from organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a phosphoric acid, and a sulfuric acid, a formic acid, an acetic acid, oxalic acid, a succinic acid, a phthalic acid, and a maleic acid, and a carbon dioxide. How to process with the ion exchange resin marketed by various kinds of trade names, such as liver CHITTO MP 500, liver CHITTO M500, liver CHITTO M504, liver CHITTO MP 600, liver CHITTOMP500A (Bayer make), the diamond ion PA 406, the diamond ion PA 408, the diamond ion PA 412 (Mitsubishi Chemical make), Amberlite IRA 430, Amberlite IRA 458, and Amberlite IRA 900 (Iom and product made from HASU).

[0024] How to process with the adsorbent marketed by various kinds of trade names, such as TOMIKKUSU AD series, TOMIKKUSU AD-600 [ for example, ], TOMIKKUSU AD-700 (Tomita Pharmaceutical make), the KYOWADO series 300, for example, KYOWADO, KYOWADO 400, KYOWADO 500, KYOWADO 600, KYOWADO 700, KYOWADO 2000 (product made from the consonance chemical industry), and MAGNESOL (product made from DALLAS). Or the approach of using together the neutralization processing mentioned above and an adsorbent. The approach of refining using inactive solvents or those mixture etc. is mentioned to water and polyol.

[0025] Antioxidants, such as t-butylhydroxytoluene (BHT), can also be added after the above-mentioned purification processing in order to stabilize the quality of polyol. 100-5000 ppm of antioxidants are usually used to the polyol 100 weight section.

[0026] The hydroxyl value (it abbreviates to OHV hereafter) of the phenol system polyol manufactured by this invention is 200 - 400 mgKOH/g most preferably 150 to 500 mgKOH/g 60 to 620 mgKOH/g. If OHV exceeds 620 mgKOH/g, in case the viscosity of polyol will rise, for example, polyurethane will be manufactured, miscibility with the poly isocyanate compound falls. Moreover, the rate of first-class hydroxylation of the end of the phenol system polyol manufactured by this invention is 95 - 100% preferably 90 to 100%. If the rate of first-class hydroxylation becomes less than 90%, an urethane-ized reaction rate will fall remarkably. The phenol system polyol manufactured by this invention is the thing of high quality without this evil.

[0027] Usually, polyurethane resin is manufactured by making an active hydrogen compound and the poly isocyanate react. Moreover, polyurethane foam is manufactured by making an active hydrogen compound and the poly isocyanate react under existence of a catalyst, a foaming agent, and a foam stabilizer.

[0028] By the approach of this invention, phenol system polyol can be manufactured and polyurethane foam and polyurethane resin can be manufactured by using the obtained phenol system polyol as an active hydrogen compound.

[0029] That is, by the above-mentioned approach, phenol system polyol can be manufactured and, subsequently polyurethane foam can be manufactured to the obtained phenol system polyol by making the poly isocyanate react under existence of a catalyst, a foaming agent, and a foam stabilizer. Moreover, polyurethane resin can be manufactured by making the poly isocyanate react to the obtained phenol system polyol.

[0030] In case polyurethane foam and polyurethane resin are manufactured, the phenol system

polyol manufactured by the above-mentioned approach and other polyols may be used together. The polyoxy ARUREN polyols which added alkylene oxide as polyol which may be used together by the approach mentioned above to compounds, such as polyhydric alcohol, aromatic amine, polyamine, and alkanolamine, and two or more sorts of those mixture are mentioned. Furthermore, polyols, such as polymer distribution polyol, polyester polyol, a polytetramethylene glycol, polycarbonate polyol, and polybutadiene system polyol, are also mentioned as polyol which may be used together.

[0031] As for the hydroxyl value of such polyols of the others which may be used together, it is desirable that it is 10 - 700 mgKOH/g. It is 15 - 600 mgKOH/g still more preferably. Although later mentioned about the manufacture approach of polyurethane foam, in manufacturing rigid polyurethane foam, when the thing of the range where the above-mentioned range has a high hydroxyl value manufactures flexible polyurethane foam again, the thing of the range where the above-mentioned range has a low hydroxyl value is used preferably. The amount of mixing of other polyols which may be used together may be mixed to extent which occupies 98 % of the weight in [ all ] polyol. It is 50 or less % of the weight among [ all ] polyol preferably. That is, 50 - 100 % of the weight has the desirable rate that the phenol system polyol obtained by this invention occupies. The mixture of the phenol system polyol obtained by the approach of this invention, and this phenol system polyol and other polyols is hereafter named generically, and it is called an active hydrogen compound.

[0032] The manufacturing method of polyurethane foam is explained. Like the above, to the active hydrogen compound which were obtained by carrying out, according to a catalyst, a foaming agent, a foam stabilizer, and the purpose, the every place quantum of assistants, such as a cross linking agent, is mixed, mixed liquor (it abbreviates to resin liquid hereafter) is prepared, and it adjusts to predetermined temperature, for example, 20-30 degrees C. The poly isocyanate is mixed in the obtained resin liquid. In that case, the NCO radical of the poly isocyanate and the active hydrogen in resin liquid are measured according to predetermined equivalent ratio, and it adjusts to predetermined temperature, for example, 20-30 degrees C. As the shaping approach, rapid mixing of resin liquid and the poly isocyanate is carried out, and \*\*s, such as the approach of pouring into predetermined temperature, for example, the mold by which temperature control was carried out to 20-70 degrees C, and fabricating, and the approach (the spray approach) of spraying the mixed liquor of resin liquid and the poly isocyanate compound on a direct base material, and fabricating it, are mentioned.

[0033] As poly isocyanate used for manufacture of polyurethane foam For example, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 80/20-fold quantitative ratio (TDI-80/20) of these organic poly isocyanate, The isomer mixture of 65/35-fold quantitative ratio (TDI-65/35), the crude tolylene diisocyanate containing polyfunctional tar, - diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, The isomer mixture of the arbitration of 2 and 2'-diphenylmethane diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate, The poor quality MDI containing the polyfunctional tar of three or more nuclides (polymeric MDI) Toluidine diisocyanate, xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, And the carbodiimide denaturation object of such organic poly isocyanates, a buret denaturation object, or the prepolymer that is polyol and mono-all independent, or used these together, and denaturalized is mentioned. The above-mentioned poly isocyanate can also be mixed and used at a rate of arbitration.

[0034] Especially the equivalent ratio of the poly isocyanate and an active hydrogen compound is  $\text{NCO}/\text{H}(\text{active hydrogen}) =$  on the basis of active hydrogen, such as a NCO radical in the poly isocyanate, an active hydrogen compound, and water as a foaming agent, although not limited. The range of 0.50-4.0 is desirable (henceforth a NCO index).

[0035] The foaming agents used in case polyurethane foam is manufactured differ a little by flexible polyurethane foam and rigid polyurethane foam. the case where flexible polyurethane foam is manufactured — as a foaming agent — water — although it may be independent, in the case of manufacture of rigid polyurethane foam, at least one kind of compound of water, a low-boiling point hydrocarbon system compound, hydrochlorofluorocarbon (it abbreviates to HCFC hereafter), hydro fluorocarbon (it abbreviates to HFC hereafter), fluorocarbon (it abbreviates to



FC hereafter), or fluorination ether is used with the heat insulation property of the form demanded.

[0036] When a foaming agent is water independent, 1 - 9 weight section is used for the amount of the foaming agent used to the active hydrogen compound 100 weight section. When using at least one sort chosen from a low-boiling point hydrocarbon system compound, HCFC(s), HFC, FC(s), and fluorination ether, 1 - 40 weight section is used to the active hydrogen compound 100 weight section.

[0037] A cyclopentane, n pentane, an isopentane, etc. are mentioned as a low-boiling point hydrocarbon system compound. By HFC, as HCFC(s), HFC-134a, HFC-356, or HFC-245fa is mentioned, and C5F12 are mentioned for HCFC-141b as FC(s). The compound indicated by JP,4-28729,A can be used as fluorination ether.

[0038] As a catalyst, for example as an amine system catalyst Triethylamine, tripropylamine, tributylamine, N and N, N', an N'-tetramethyl hexamethylenediamine, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, dimethyl cyclohexylamine, As an organic metal system catalyst, the salt of the bis[2-(dimethylamino) ethyl] ether, triethylenediamine, and triethylenediamine etc. Acetic-acid tin, tin octylate, tin oleate, lauryl \*\*\*\*, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin dichloride, octanoic-acid lead, naphthenic-acid lead, naphthenic-acid nickel, naphthenic-acid cobalt, etc. are mentioned. These catalysts can be mixed and used for arbitration. The amount used is the 0.0001 - 10.0 weight section to the active hydrogen compound 100 weight section.

[0039] An organic silicon system surfactant with a conventionally well-known foam stabilizer is used preferably. For example Nippon Unicar trade name : L-501, L-532, L-540, L-544, L-544, L-550, L-3550, L-5302, L-5305, L-5320, L-5340, L-5410, L-5420, L-5421, L-5710, SZ-1642, SZ-1627, Trade name:SH-190 by SZ-1923 grade and the Toray Industries silicone company, SH-192, SH-193, SH-194, SH-195, SH-200, SPX-253 grade, The trade name by the Shin-etsu silicone company : F-114, F-121, F-122, F-220, F-230, F-258, F-260B, Trade name:TFA-4200 by F-317, F-341, F-343, F-345, F-347, F-348, F-350S grade, and Toshiba Silicone and TFA-4202 grade are mentioned. These foam stabilizers can be mixed and used for arbitration. The amount used is 0.1 - 10 weight section to the active hydrogen compound 100 weight section.

[0040] According to the purpose, the following, a cross linking agent, a flame retarder, etc. can also be used. As a cross linking agent, ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, Polyols, such as triethylene glycol, 1,3-butanediol, and 1,4-butanediol, Alkanolamines, such as triethanolamine and diethanolamine Aliphatic series polyamine, such as ethylenediamine, diethylenetriamine, and triethylenetetramine, Aromatic series polyamine, such as aniline, 2, 4-tolylenediamine, 2, and 6-tolylenediamine, and the compound of 200 or more mgKOH/g of hydroxyl values which add ethyleneoxide, propylene oxide, etc. to these compounds, and are obtained are mentioned. 0.1 - 10 weight section of the amount used is desirable to the active hydrogen compound 100 weight section.

[0041] A flame retarder may be used by the purpose of using polyurethane foam. As a flame retarder, it is a trade name by trade name:CR-505 by tris (2-chloropropyl) phosphate, tris (dichloro propyl) phosphate, tris (dibromopropyl) phosphate, tris (2 and 2-chloro ethyl) phosphate, the hexa BUOMO cyclo dodecane, and the Daihachi chemistry company and CR-507, and the Monsanto chemistry company :P The trade name:Fyroll-6 grade by hosagard2XC-20, and C-22-R, and the SUTOFA chemistry company is mentioned. the amount used — the active hydrogen compound 100 weight section — receiving — 0.1 - 30 weight section — it is 0.2 - 20 weight section preferably.

[0042] Subsequently, the manufacture approach of polyurethane resin is explained. As the typical manufacture approach of polyurethane resin, following (a) and the two approaches of (b) are mentioned. (a) How to mix and fabricate an active hydrogen compound, the poly isocyanate, and a chain elongation agent to coincidence (it abbreviates to an one-shot process hereafter). (b) How to make an active hydrogen compound and the poly isocyanate react, to compound the prepolymer which has an isocyanate radical at the molecule end, make a chain elongation agent react to this prepolymer, and fabricate (it abbreviates to the prepolymer method hereafter).

[0043] the case where they are specifically 200 or more mgKOH/g when high in the range which OHV of the phenol system polyol obtained by this invention mentioned above — (a) — law is

desirable, moreover — the case where they are specifically 300 or less mgKOH/g when low in the range which OHV mentioned above — (b) — law is desirable.

[0044] The poly isocyanate used in case polyurethane resin is manufactured is the same as that of the poly isocyanate used in case polyurethane foam is manufactured. About the amount used, it mentions later. What has a chain elongation agent [ be / the same as that of the aforementioned cross linking agent / it ] is mentioned. The amount used is 0.1 – 20 weight section to the active hydrogen compound 100 weight section.

[0045] (a) In the case of an one-shot process, phenol system polyol and the polyol which may be used together are the same as the polyol explained previously. however, for example, polyester polyol and a polytetramethylene glycol — a mixing ratio — since it becomes immiscible with a rate and the appearance of mixture may become muddy, when [ each ] mixing these, and chemical and a physical property have been grasped, it carries out. The -20-150-degree C temperature requirement of molding temperature is desirable.

[0046] (b) In the case of the prepolymer method, phenol system polyol and the polyol which may be used together are the same as the polyol explained previously. the time of manufacturing a prepolymer (an isocyanate radical end prepolymer being called henceforth) in the case of the prepolymer method — a NCO index — 1.3-20.0 — the poly isocyanate is preferably used in 1.4-12.0, and an amount that is set to 1.5-9.0 still more preferably. As for the content (it abbreviates to NCO% henceforth) of the isolation isocyanate radical of an isocyanate radical end prepolymer, it is preferably desirable that it is 0.4 – 18.0 % of the weight still more preferably 0.3 to 25.0% of the weight 0.1 to 40.0% of the weight.

[0047] In the isocyanate radical end prepolymer used for the 1 liquid mold-curing nature constituent obtained as a curing agent in the moisture in air, the low field of the above-mentioned range of NCO% is desirable. Moreover, it is desirable that NCO% is designed by the slight height of above-mentioned within the limits as compared with a 1 liquid type in the isocyanate radical end prepolymer used for the 2 liquid mold-curing nature constituent which uses polyamine compound, such as glycols, such as 1,4-butanediol and polyoxyalkylene polyol, 3, 3'-dichloro -4, and 4'-diamino diphenylmethane, as a curing agent.

[0048] The temperature when manufacturing an isocyanate radical end prepolymer has desirable 50-120 degrees C. It is 70-105 degrees C especially preferably. In case it is made to react, in order to avoid contact for the moisture in air, it is desirable to make it react under inert gas existence. Nitrogen is desirable although nitrogen, helium, etc. are mentioned as inert gas. It reacts agitating under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 to 20 hours. Although it is not necessary to use a catalyst, when using it, the amine compound or organometallic compound mentioned above can be used. These catalysts can be mixed and used for arbitration. An organic metal system catalyst is desirable especially in these catalysts. the amount used — the active hydrogen compound 100 weight section — receiving — the 0.0001 – 2.0 weight section — it is the 0.01 – 1.0 weight section preferably.

[0049] In case an isocyanate radical end prepolymer is manufactured, an inactive organic solvent can be used for the poly isocyanate or an active hydrogen compound before a reaction or after a reaction. As an amount of an organic solvent, it is 20 or less % of the weight preferably 40 or less % of the weight to the sum total weight of an active hydrogen compound and the poly isocyanate. Such a solvent can use the thing of an aromatic series system, an aliphatic series system, an alicyclic group system, a ketone system, an ester system, and an ester ether system. For example, they are toluene, xylenes, hexanes, a cyclohexane, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, ethylcellosolve acetate, butyl-cellosolve acetate, etc. The chain elongation agent is the same as that of the above. Moreover, the amount used is the same as that of the above.

[0050]

[Example] Hereafter, an example is shown and detailed \*\* is further explained about this invention. The "section" in an example expresses the weight section. Each characteristic value shown in the example was measured by the following approach.

(1) Viscosity of polyol (cps)

JIS According to the polyether test method for polyurethane specified to K-1557, it measures by

the Brookfield viscometer.

(2) The rate of first-class hydroxylation of an end (%)

Polyol is acetylated and it measures by 90MHz proton nuclear-magnetic-resonance (NMR) SUPEKURU.

(3) Reactivity (sec.)

If the reaction in a container is observed, the time amount cream time (CT) and resin with which foaming is started become gel and resin is extended, in case polyurethane foam is manufactured by the same approach as the below-mentioned example 2 and the examples 4-6 of a comparison, even if it will touch the time amount gel time (GT) which comes to lengthen yarn, and a resin front face, the lost time amount tuck free time (TFT) is measured.

[0051] (4) Low-temperature dimensional stability (%)

After starting a sample in a 10cmx10cmx5cm configuration after hardening the polyurethane foam obtained in a below-mentioned example 2 and the below-mentioned examples 4-6 of a comparison at a room temperature for 24 hours, and measuring apparent density gravity, the volume change after leaving it at -30 degrees C for 24 hours is measured, and it evaluates as low-temperature dimensional stability. The physical-properties test method is as follows.

(5) Consistency (kg/m3)

After hardening the polyurethane foam obtained in a below-mentioned example 2 and the below-mentioned examples 4-6 of a comparison at a room temperature for 24 hours, a test piece is created in a 10cmx10cmx5cm configuration. About this test piece, it is ASTM. D-1622 It measures by the approach specified to 59T.

(6) Compressive strength (kg/cm2)

About the same test piece as the preceding clause (5), it is ASTM-1621. It measures by the approach specified to 59T.

[0052] It put into the autoclave with which the agitator attached an example 12, the 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (it abbreviates to bisphenol A hereafter) 563.7 section; and the potassium-hydroxide 2.0 section, the propylene oxide 84.6 section was added, and it reacted at 100 degrees C under churning. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 4 hours. Then, 4 hours is required and the ethyleneoxide 351.7 section is introduced. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 2 hours. It refined by performing after treatment A (neutralization, dehydration, filtration) after polymerization termination. The obtained phenol system polyols were hydroxyl value 277 mgKOH/g, the viscosity of 14,000cps / 25 degrees C, and 95% of rates of the 1st class hydroxylation of a molecule end (81 % of the weight of EO contents).

The total reaction time: Time amount:5 hours, and total-production-time: 15 hours which after treatment A took for 10 hours. The reaction could be advanced plainly and the after treatment after polymerization termination was very easy.

[0053] The example of comparison 1 bisphenol A 563.8 section, the sodium acetate 1.67 section, and the water 422.8 section are put into the autoclave to which the agitator was attached, mixture is heated at 90 degrees C, 3 hours is required and the ethyleneoxide 64.4 section is introduced. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 2 hours. After polymerization termination, after treatment B (rinsing, reduced pressure dehydration) was carried out, and the ethyleneoxide reactant was obtained. It puts into the autoclave with which the agitator attached the ethyleneoxide reactant 231.2 section and the potassium-hydroxide 3.0 section which were obtained, and mixture is heated at 120 degrees C, 4 hours is required and the ethyleneoxide 371.8 section is introduced. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 2 hours. It refined by performing after treatment A (neutralization, dehydration, filtration) after polymerization termination. The obtained phenol system polyols were hydroxyl value 273 mgKOH/g, the viscosity of 11,000cps / 25 degrees C, and 100% of rates of the 1st class hydroxylation of a molecule end (100 % of the weight of EO contents).

The total reaction time: Time amount:10 hours, and total-production-time: 26 hours which after treatment B took for time amount:5 hours which after treatment A took for 11 hours. After the addition reaction of the first ethyleneoxide was completed, after treatment B was required, the process was complicated, and, moreover, it took about 10 hours.

After treatment B was heated at 90 degrees C, adding and agitating 500ml of water (duration: for 30 minutes), and continued churning for 30 minutes. Then, it cooled to 30 degrees C (duration: for 30 minutes). The reactant was solidified and the upper aqueous phase was removed out of the system (duration: for 30 minutes). This actuation was repeated 3 times. Subsequently, it heated to 90 degrees C, reduced pressure and deaeration of were done over 2 hours, and it was referred to as 10mmHg(s), and in 10mmHg, degassing was dehydrated further continuously [ for 2 hours ].

[0054] It puts into the autoclave with which the agitator attached the example of comparison 2 bisphenol A 200.0 section, and the potassium-hydroxide 0.69 section, and mixture is heated at 100 degrees C, 3 hours is required and the propylene oxide 145.1 section is introduced. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 3 hours. It refined by performing after treatment A (neutralization, dehydration, filtration) after polymerization termination. The obtained phenol system polyols were hydroxyl value 280 mgKOH/g, the viscosity of 90,000cps / 25 degrees C, and below the rate limit of detection of the 1st class hydroxylation of a molecule end (0 % of the weight of EO contents).

The total reaction time: Time amount:5 hours, and total-production-time: 11 hours which after treatment A took for 6 hours. Although the after treatment after polymerization termination was easy, the phenol system polyol with the high rate of the 1st class hydroxylation of a molecule end was not obtained.

[0055] It put into the autoclave with which the agitator attached the example of comparison 3 bisphenol A 563.7 section, and the potassium-hydroxide 2.0 section, the propylene oxide 165.1 section was added, and it added at 100 degrees C under churning. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 4 hours. Then, 4 hours is required and the ethyleneoxide 271.2 section is introduced. Furthermore, reaction temperature is held and a reaction is continued for 2 hours. It refined by performing after treatment A (neutralization, dehydration, filtration) after polymerization termination. The obtained phenol resin polyols were hydroxyl value 276 mgKOH/g, the viscosity of 21,000cps / 25 degrees C, and 88% of rates of the 1st class hydroxylation of a molecule end (62 % of the weight of EO contents).

The total reaction time: Time amount:5 hours, and total-production-time: 15 hours which after treatment A took for 10 hours. Although the after treatment after polymerization termination was easy, the phenol system polyol with the high rate of the 1st class hydroxylation of a molecule end was not obtained.

[0056] The phenol system polyol obtained in the example 1 with the weight ratio shown in an example 2 and the examples 4-6 of a comparison [Table 1]. The polyol and commercial item polyol [Mitsui Chemicals [ , Inc. ], Inc. make obtained in the examples 1-3 of a comparison, trade name: — SU-460, hydroxyl value:450mgKOH/g], and a foam stabilizer (the Nippon Unicar make - -) Trade name : SZ-1642, a silicone system, flame-retarder [Daihachi Chemistry company make, Trade name: Tris (2-chloropropyl) phosphate], water, the catalyst (the Katsuzai Chemicals Corp. make, trade name:Minico TMHD), and the foaming agent [Daikin Industries [ , LTD. ], LTD. make and trade name:HCFC-141b] were mixed, and resin liquid was prepared. Temperature control of the resin liquid and the poly isocyanate [the Mitsui Chemicals [ , Inc. ], Inc. make and trade name:M-200 (polymeric MDI)] which were obtained was carried out to both 20 degrees C. Resin liquid and the poly isocyanate were mixed by the liquor to wood ratio from which a NCO index is set to 1.0, and it agitated violently for 6 seconds, and poured into the box-like container with which upper limit was released. The container was left under 22 degrees C and conditions of 40% of relative humidity for 24 hours, and polyurethane foam was manufactured. About the obtained polyurethane foam, reactivity, a consistency, low-temperature dimensional stability, and compressive strength were measured by the above-mentioned approach. The obtained result is shown in [Table 1].

[0057]

[Table 1]

		実施例 2	比較例 4	比較例 5	比較例 6
市販ポリオール	(重量部)	50	50	50	50
実施例 1 ポリオール	(重量部)	50	--	--	--
比較例 1 ポリオール	(重量部)	--	50	--	--
比較例 2 ポリオール	(重量部)	--	--	50	--
比較例 3 ポリオール	(重量部)	--	--	--	50
整泡剤	(重量部)	1.5	1.5	1.5	1.5
難燃剤	(重量部)	20	20	20	20
水	(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5
油媒	(重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤	(重量部)	25	25	25	25
ポリイソシアネート (NCOインデックス)		1.0	1.0	1.0	1.0
反応性 (sec)	CT	14	14	22	18
	GT	56	56	134	77
	TFT	89	89	198	120
密度	(kg/m <sup>3</sup> )	28.7	28.5	28.9	28.7
寸法安定性 (体積変化率) (%)		- 0.9	- 1.0	- 3.0	- 1.8
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	縦	2.0	2.0	1.4	1.5
	横	0.7	0.7	0.6	0.6

[0058] Weighing capacity of the phenol system polyol 100g obtained in the example 3 example 1 is carried out to 500ml Pori Kapp. The amount from which a NCO index is set to 1.0 at this in the poly isocyanate [the Mitsui Chemicals [ , Inc. ], Inc. make and trade name:M-200 (polymeric MDI)], And triethylenediamine (dipropylene glycol solution of 16.5 % of the weight of concentration) 0.03g was added as a catalyst, and after carrying out churning (300rpm) for 3 minutes, the indirect desulfurization bubble of the mixed liquor was carried out to the bottom of reduced pressure of 10mmHg(s) for 15 minutes. Mixed liquor was slushed into the mold made from aluminum (200mmx200mmx1mm), it unmolded and polyurethane resin was obtained, after making it harden in 100 degrees C for 24 hours, the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and.

[0059]

[Effect of the Invention] By this invention, the phenol system polyol 60 - 620 mgKOH/g and whose rate of end first class hydroxylation a hydroxyl value is 90% or more can manufacture without complicated after-treatment actuation. Moreover, by manufacturing phenol system polyol by this invention, and manufacturing polyurethane foam using it further, reactivity is good and can manufacture the outstanding compressive strength and the polyurethane foam which has low-temperature dimensional stability.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217431

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 G 65/28		C 0 8 G 65/28	
18/00		18/00	F
18/48		18/48	F
C 0 8 J 9/02	C F F	C 0 8 J 9/02	C F F
// (C 0 8 G 18/48			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-22284	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月3日	(72) 発明者	兼松 昭仁 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 一雄 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	高崎 道哉 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール系ポリオール製造方法及び、ポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームの各製造方法

(57) 【要約】

【課題】 煩雑な反応後処理を要せず、且つ、高い末端一級水酸化率を有するフェノール系ポリオールの製造方法、並びに、それを用いるポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームの各製造方法を提供する。

【解決手段】 フェノール系化合物にアルキレンオキシドを付加するフェノール系ポリオールの製造方法であって、80～150℃において、塩基性触媒の存在下、フェノール系化合物に対し、炭素数が3以上のアルキレンオキシドを少なくとも50重量%含有するアルキレンオキシドを5～50重量%反応させ、次いで、得られた反応物の水酸基1モル当たり、エチレンオキシドを1.3～10モルを反応させることを特徴とするフェノール系ポリオールの製造方法、並びに、それを用いるポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームの各製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加するフェノール系ポリオール製造方法であって、80～150℃において、塩基性触媒の存在下、フェノール系化合物に対し、炭素数が3以上のアルキレンオキサイドを少なくとも50重量%含有するアルキレンオキサイドを5～50重量%反応させ、次いで、得られた反応物の水酸基1モル当たり、エチレンオキサイドを1.3～10モルを反応させることを特徴とするフェノール系ポリオール製造方法。

【請求項2】 フェノール系化合物がビスフェノール類であることを特徴とする請求項1記載のフェノール系ポリオール製造方法。

【請求項3】 炭素数が3以上のアルキレンオキサイドが、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びスチレンオキサイドよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のフェノール系ポリオール製造方法。

【請求項4】 ポリオールの水酸基価が60～620 mg KOH/g、末端一級水酸化率が少なくとも90%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフェノール系ポリオール製造方法。

【請求項5】 活性水素化合物とポリイソシアネートとを反応させるポリウレタン樹脂製造方法であって、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法によってフェノール系ポリオールを製造し、該フェノール系ポリオールを活性水素化合物として用いることを特徴とするポリウレタン樹脂製造方法。

【請求項6】 触媒、発泡剤及び整泡剤の存在下、活性水素化合物とポリイソシアネートとを反応させるポリウレタンフォーム製造方法であって、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法によってフェノール系ポリオールを製造し、該フェノール系ポリオールを活性水素化合物として用いることを特徴とするポリウレタンフォーム製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェノール系ポリオール製造方法、並びに、該ポリオール製造方法を利用したポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームの各製造方法に関する。詳しくは、塩基性触媒の存在下、80～150℃の比較的低温において、ビスフェノールA等のフェノール系化合物に、先ず、プロピレンオキサイド等の炭素数が3個以上のアルキレンオキサイドを付加し、次いで、得られた反応物にエチレンオキサイドを付加する、アルキレンオキサイドの付加重合操作が簡易で、且つ、高い末端一級水酸化率を有するフェノール系ポリオール製造方法、並びに、該フェノール系ポリオール製造方法を利用したポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームの各製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加してフェノール系ポリオールを製造する方法としては、一般に、フェノール系化合物の融点以上の温度で反応させる方法、あるいは、溶媒を使用して溶解系または分散系で行う方法が知られている。溶媒としては、アルキレンオキサイドと反応性の低い不活性の溶媒が使用される。

【0003】ビスフェノールA等のフェノール系化合物は、融点以上の高温下において分解し易い。これらのオキシアルキル化の改良法として、例えば、特公昭52-29308号公報には、160～185℃の高温において、水酸化リチウム、酢酸リチウム等のリチウム触媒を用いて、溶融状フェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加する方法が開示されている。リチウム触媒を用いることにより、フェノール系化合物の分解をある程度抑えることが可能であるが、反応条件が高温で過酷であるために副生物が生じ易い。

【0004】一方、塩基性触媒を用いて、無溶媒あるいは不活性溶媒中においてフェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加する方法もあるが、塩基性触媒とフェノール性水酸基との反応が進みにくくなるために、反応速度が遅くなる。従って、フェノール系化合物の融点以上の高温にて反応させるとか、触媒量を多くする必要がある。しかし、反応条件が比較的過酷となり、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基との反応選択性が低下し、アルキレンオキサイドの付加モル分布巾が広くなり、また、フェノール性水酸基の残存が多くなる等の欠点を有している。

【0005】反応速度の低下を犠牲にして緩和条件下で、フェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加する方法としては、通常、フェノール系化合物を溶媒に溶解し、触媒存在下にアルキレンオキサイドを反応させる方法が知られている。溶媒としては、フェノール系化合物を溶解しうる溶媒、例えば、トルエンなどの有機溶媒が使用されるが、溶媒が可燃性であること、溶媒の回収が煩雑であること、溶媒の回収を充分に行うことが困難であり、ポリオール中に一部残存することなどの理由により充分な経済性・品質を達成する事が困難である。

【0006】また、分散溶媒として水を用いて、触媒存在下に特定量のアルキレンオキサイドと反応させる方法も報告されている（特開昭60-48942号公報、特許-2543522号公報）。しかし、水はアルキレンオキサイドと付加反応するために、反応終了後減圧除去等により除去しなければならず、熱源を多く消費するだけでなく、長時間を要する。また、副生するプロピレングリコール等の影響により、充分な機械的強度を有するウレタンフォーム等が得られない。有機溶媒を反応媒体として用いる場合も、減圧除去等により熱源を多く消費するだけでなく、製造に長時間を要する。



【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題に鑑み、特殊な触媒及び溶媒を用いることなく比較的低温で反応することができ、煩雑なアルキレンオキサイド付加重合工程を要せず、且つ、高い末端一級水酸化率を有するフェノール系ポリオール製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、前記フェノール系ポリオール製造方法を利用したポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームの各製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、塩基性触媒の存在下、フェノール系化合物に対し、先ず、炭素数が3以上のアルキレンオキサイドを主成分とするアルキレンオキサイドの特定量を反応させ、次いで、得られた反応物に特定量のエチレンオキサイドを反応させることにより、上記目的が達成できることを見出し発明に達した。

【0009】すなわち、本発明の第1発明は、フェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加するフェノール系ポリオール製造方法であって、80～150℃において、塩基性触媒の存在下、フェノール系化合物に対し、炭素数が3以上のアルキレンオキサイドを少なくとも50重量%含有するアルキレンオキサイドを5～50重量%反応させ、次いで、得られた反応物の水酸基1モル当たり、エチレンオキサイドを1.3～10モルを反応させることを特徴とするフェノール系ポリオール製造方法である。

【0010】本発明の第2発明は、前記方法によりフェノール系ポリオールを製造し、次いで、得られたフェノール系ポリオールとポリイソシアネートとを反応させるポリウレタン樹脂製造方法である。また、本発明の第3発明は、前記方法によりフェノール系ポリオールを製造し、次いで、触媒、発泡剤及び整泡剤の存在下、得られたフェノール系ポリオールとポリイソシアネートとを反応させるポリウレタンフォーム製造方法である。

【0011】本発明の第1発明の特徴は、フェノール系化合物にアルキレンオキサイドを付加するに際し、先ず、プロピレンオキサイド等の炭素数が3個以上のアルキレンオキサイドを主成分とするアルキレンオキサイドを付加し、次いで、エチレンオキサイドを付加することにある。また、反応温度がフェノール系化合物の融点未満であり、比較的低温であることにある。さらに、反応溶媒を用いないことにある。

【0012】本発明の第1発明により得られるフェノール系ポリオールは、フェノール系化合物の分解物を含むことがない。末端の一級水酸化率が90%以上であり極めて高い。アルキレンオキサイドを付加するに際し、先ず、プロピレンオキサイド等の炭素数が3個以上のアルキレンオキサイドを主成分とするアルキレンオキサイド

を付加するために反応溶媒を用いる必要がない。安全性が高い上に反応後に煩雑な後処理を要しない。また、本発明の他の発明により得られるポリウレタン樹脂及びポリウレタンフォームは、寸法安定性、圧縮強度等の機械的特性に優れている。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明のフェノール系ポリオール製造方法について説明する。本発明のフェノール系ポリオール製造方法の概要は、塩基性触媒の存在下、特定の温度において、先ず、フェノール系化合物に炭素数が3以上のアルキレンオキサイドを主成分とするアルキレンオキサイドの特定量を反応させ、次いで、得られた反応物に対し、特定量のエチレンオキサイドを反応させる。

【0014】本発明に用いるフェノール系化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビスフェノールS、ノボラック、レゾール、ハイドロキノン、レゾルシン、ハロゲン化ビスフェノール(例えば、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールS)等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。上記の内、ビスフェノールA、ビスフェノールF、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビスフェノールS(以下、これらをビスフェノール類という)等が好ましい。さらに好ましくはビスフェノールAである。市販品として、三井化学(株)製、商品名:ビスフェノールA等が挙げられる。

【0015】本発明で用いる炭素数3以上のアルキレンオキサイドとしては、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、エピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらのうち、好ましくはプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等である。

【0016】フェノール系化合物とアルキレンオキサイドとの反応に用いる塩基性触媒としては、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類およびアミン化合物が挙げられる。アルカリ金属類、アルカリ土類金属類としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムまたは水酸化バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物であり、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムまたは炭酸バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウムなどの炭酸水素塩等である。

【0017】アミン化合物としては、例えば、トリエチ



ルアミン、ジメチルエタノールアミン、ピリジン、メチルジメチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、ジメチルバルミチルアミン、ジメチルオクチルアミンなどが挙げられる。これらの触媒は、単独あるいは2種以上併用することができる。塩基性触媒の使用量は、フェノール系化合物100重量部に対して0.01~10重量部である。

【0018】本発明では、上記塩基性触媒の存在下、先ず、フェノール系化合物に炭素数が3以上のアルキレンオキシドを主成分とするアルキレンオキシドを反応させる。炭素数が3以上のアルキレンオキシドを主成分とするアルキレンオキシドの使用量は、フェノール系化合物に対して5~50重量%である。5重量%未満であると、反応機の攪拌負荷が大きくなり現実的でない。一方、50重量%を超えると、本発明のフェノール系ポリオールから得られるポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォームの寸法安定性、圧縮強度等の機械的特性が低下する傾向を示す。

【0019】炭素数が3以上のアルキレンオキシドにエチレンオキシドを混合して使用してもよい。エチレンオキシドの混合量は、50重量%以下であることが好ましい。50重量%を超えると、フェノール系ポリオールの合成時間が長くなり、好ましくない。

【0020】次いで、得られた反応物に対し、エチレンオキシドを反応させる。エチレンオキシドの使用量は、炭素数が3以上のアルキレンオキシドを主成分とするアルキレンオキシドを付加して得られた反応物の水酸基1モルに対し、1.3~10モルが好ましい。

1.3モル未満であると、末端一級水酸化率が90%未満となり、ウレタン化反応が遅くなる。10モルを超えると、本発明のフェノール系ポリオールから得られるポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォームの寸法安定性、圧縮強度等の機械的特性が低下する傾向を示す。

【0021】フェノール系化合物へのアルキレンオキシドの付加反応は、80~150℃の温度範囲で行なわれる。好ましくは90~130℃の温度範囲である。反応温度が80℃未満になるとアルキレンオキシドの反応時間が長くなる。反応温度が150℃を超えると、副生成物が多くなる。反応最大圧力は10kgf/cm<sup>2</sup> (980kPa)で行う。より好ましくは7kgf/cm<sup>2</sup> (686kPa)、最も好ましくは6kgf/cm<sup>2</sup> (588kPa)である。反応圧力が10kgf/cm<sup>2</sup> (980kPa)より高くなると副生成物が多くなる。

【0022】本発明のフェノール系ポリオールの製造方法においては、上記反応後、残存する塩基性触媒を除去するために、公知の後処理をすることが好ましい。塩基性触媒の除去のための後処理方法として、下記方法が挙げられる。

【0023】塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸、辛酸、酢

酸、シュウ酸、コハク酸、フタル酸、マレイン酸等の有機酸、二酸化炭素から選ばれる少なくとも一種類の中和剤により処理する方法。レバチットMP500、レバチットM500、レバチットM504、レバチットMP600、レバチットMP500A (バイエル社製)、ダイヤイオンPA406、ダイヤイオンPA408、ダイヤイオンPA412 (三菱化学社製)、アンバーライトIRA430、アンバーライトIRA458、アンバーライトIRA900 (ロームアンドハース社製) 等各種の商品名で市販されているイオン交換樹脂により処理する方法。

【0024】トミックスADシリーズ、例えば、トミックスAD-600、トミックスAD-700 (富田製薬製)、キョワードシリーズ、例えば、キョワード300、キョワード400、キョワード500、キョワード600、キョワード700、キョワード2000 (協和化学工業製)、MAGNESOL (DALLAS社製) 等各種の商品名で市販されている吸着剤により処理する方法。あるいは前述した中和処理と吸着剤を併用する方法。水及びポリオールに不活性な溶媒、またはそれらの混合物を用いて精製する方法、等が挙げられる。

【0025】ポリオールの品質を安定化させる目的で、上記の精製処理後に、*t*-ブチルヒドロキシトルエン (BHT) 等の酸化防止剤を添加することもできる。酸化防止剤はポリオール100重量部に対して、通常100~5000ppm用いる。

【0026】本発明により製造されるフェノール系ポリオールは、水酸基価 (以下、OHVと略する) が60~620mg KOH/g、好ましくは150~500mg KOH/g、最も好ましくは200~400mg KOH/gである。OHVが620mg KOH/gを超えるとポリオールの粘度が上昇し、例えば、ポリウレタンを製造する際に、ポリイソシアネート化合物との混合性が低下する。また、本発明により製造されるフェノール系ポリオールの末端の一級水酸化率は、90~100%、好ましくは95~100%である。一級水酸化率が90%未満になると、ウレタン化反応速度が著しく低下する。本発明により製造されるフェノール系ポリオールは、かかる弊害のない高品質のものである。

【0027】通常、活性水素化合物とポリイソシアネートとを反応させることによりポリウレタン樹脂が製造される。また、触媒、発泡剤及び整泡剤の存在下、活性水素化合物とポリイソシアネートとを反応させることによりポリウレタンフォームが製造される。

【0028】本発明の方法により、フェノール系ポリオールを製造し、得られたフェノール系ポリオールを活性水素化合物として用いることにより、ポリウレタンフォーム及びポリウレタン樹脂を製造することができる。

【0029】即ち、上記方法により、フェノール系ポリオールを製造し、次いで、得られたフェノール系ポリオ

ールに対し、触媒、発泡剤及び整泡剤の存在下でポリイソシアネートを反応させることによりポリウレタンフォームを製造することができる。また、得られたフェノール系ポリオールに対してポリイソシアネートを反応させることによりポリウレタン樹脂を製造することができる。

【0030】ポリウレタンフォーム及びポリウレタン樹脂を製造する際には、上記方法により製造されたフェノール系ポリオールと他のポリオールとを併用しても良い。併用しても良いポリオールとしては、多価アルコール類、芳香族アミン、ポリアミン、アルカノールアミンなどの化合物に前述した方法によりアルキレンオキサイドを付加したポリオキシアルレンポリオール及びそれらの2種以上の混合物が挙げられる。さらに、併用しても良いポリオールとしてポリマー分散ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエン系ポリオール等のポリオールも挙げられる。

【0031】これらの併用しても良い他のポリオールの水酸基価は10～700mg KOH/gであることが好ましい。さらに好ましくは15～600mg KOH/gである。ポリウレタンフォームの製造方法については後述するが、硬質ポリウレタンフォームを製造する場合には、水酸基価が上記範囲の高い範囲のものが、また、軟質ポリウレタンフォームを製造する場合には、水酸基価が上記範囲の低い範囲のものが好ましく用いられる。併用しても良い他のポリオールの混合量は、全ポリオール中で98重量%を占める程度まで混合しても良い。好ましくは全ポリオール中で50重量%以下である。即ち、本発明で得られるフェノール系ポリオールの占める割合が50～100重量%が好ましい。以下、本発明の方法で得られたフェノール系ポリオール、及び、該フェノール系ポリオールと他のポリオールとの混合物を総称して活性水素化合物という。

【0032】ポリウレタンフォームの製造法について説明する。上記のごとくして得られた活性水素化合物に対し、触媒、発泡剤、整泡剤、及び目的に応じて架橋剤等の助剤の各所定量を混合して混合液（以下、レジン液と略する）を調製し、所定の温度、例えば20～30℃に調整する。得られたレジン液にポリイソシアネートを混合する。その際、ポリイソシアネートのNCO基とレジン液中の活性水素とを所定の当量比に合わせて計量し、所定の温度、例えば20～30℃に調整する。成形方法としては、レジン液とポリイソシアネートを急速混合し、所定の温度、例えば20～70℃に温度調節された型に注入し成形する方法、レジン液とポリイソシアネート化合物との混合液を直接基材に吹き付けて成形する方法（スプレー方法）等、が挙げられる。

【0033】ポリウレタンフォームの製造に用いるポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4-トリレンジ

イソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、これら有機ポリイソシアネートの80/20重量比（TDI-80/20）、65/35重量比（TDI-65/35）の異性体混合物、多官能性タールを含有する粗製トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートの任意の異性体混合物、3核体以上の多官能性タールを含有する粗製MDI（ポリメリックMDI）、トルイジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびこれらの有機ポリイソシアネートのカルボジイミド変性体、ビュレット変性体、または、これらをポリオール、モノオール単独で又は併用して変性したプレポリマー等が挙げられる。上記のポリイソシアネートは任意の割合で混合して用いることもできる。

【0034】ポリイソシアネートと活性水素化合物との当量比は、特に限定されるものではないが、ポリイソシアネート中のNCO基と活性水素化合物、及び発泡剤としての水等の活性水素を基準にして、 $NCO/H$ （活性水素）＝0.50～4.0の範囲が好ましい（以下、NCOインデックスという）。

【0035】ポリウレタンフォームを製造する際に用いる発泡剤は、軟質ポリウレタンフォームと硬質ポリウレタンフォームとで若干異なる。軟質ポリウレタンフォームを製造する場合には、発泡剤としては、水単独でも構わないが、硬質ポリウレタンフォームの製造の際には、要求されるフォームの断熱性能により水、低沸点炭化水素系化合物、ハイドロクロロフルオロカーボン（以下、HCFCと略する）類、ハイドロフルオロカーボン（以下、HFCと略する）類、フルオロカーボン（以下、FCと略する）類、またはフッ素化エーテル類の少なくとも1種類の化合物が用いられる。

【0036】発泡剤の使用量は、発泡剤が水単独の場合には、活性水素化合物100重量部に対して1～9重量部を使用する。低沸点炭化水素系化合物、HCFC類、HFC類、FC類、フッ素化エーテル類から選ばれた少なくとも1種を用いる場合は、活性水素化合物100重量部に対して1～40重量部を使用する。

【0037】低沸点炭化水素系化合物としては、シクロペンタン、n-ペンタン、イソペンタン等が挙げられる。HCFC類としては、HCFC-141bが、HFC類ではHFC-134a、HFC-356あるいはHFC-245fa等が、FC類としてはC5F12が挙げられる。フッ素化エーテル類としては、特開平4-28729号公報に記載されている化合物が使用できる。

【0038】触媒としては、例えば、アミン系触媒としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサ

メチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ビス〔2-(ジメチルアミノ)エチル〕エーテル、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンの塩等、有機金属系触媒としては、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロリド、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。これらの触媒は、任意に混合して用いることができる。その使用量は、活性水素化合物100重量部に対して0.0001~10.0重量部である。

【0039】整泡剤は、従来公知の有機珪素系界面活性剤が好ましく用いられる。例えば、日本ユニカー社製の商品名：L-501、L-532、L-540、L-544、L-544、L-550、L-3550、L-5302、L-5305、L-5320、L-5340、L-5410、L-5420、L-5421、L-5710、SZ-1642、SZ-1627、SZ-1923等、東レ・シリコン社製の商品名：SH-190、SH-192、SH-193、SH-194、SH-195、SH-200、SPX-253等、信越シリコン社製の商品名：F-114、F-121、F-122、F-220、F-230、F-258、F-260B、F-317、F-341、F-343、F-345、F-347、F-348、F-350S等、東芝シリコン社製の商品名：TFA-4200、TFA-4202等が挙げられる。これらの整泡剤は任意に混合して用いることができる。その使用量は、活性水素化合物100重量部に対して0.1~10重量部である。

【0040】目的に応じて下記、架橋剤、難燃剤等を用いることもできる。架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等のポリオール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、アニリン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、およびこれらの化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加して得られる水酸基価200mg KOH/g以上の化合物が挙げられる。使用量は、活性水素化合物100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0041】ポリウレタンフォームの使用目的により難燃剤を用いても良い。難燃剤としては、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブトロプロピル)ホスフェート、トリス(2,2-クロロエチル)ホスフェート、ヘキサブトロシクロドデカン、大八化学社製の商品名：CR-505およびCR-507、モンサント化学

社製の商品名：Phosagard 2XC-20およびC-22-R、ストファー化学社製の商品名：Fyro 11-6等が挙げられる。その使用量は、活性水素化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.2~20重量部である。

【0042】次いで、ポリウレタン樹脂の製造方法について説明する。ポリウレタン樹脂の代表的製造方法として、下記(a)及び(b)の2つの方法が挙げられる。

(a) 活性水素化合物、ポリイソシアネート及び鎖延長剤を同時に混合して成形する方法(以下、ワンショット法と略する)。(b) 活性水素化合物とポリイソシアネートとを反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを合成し、該プレポリマーに鎖延長剤を反応させて成形する方法(以下、プレポリマー法と略する)。

【0043】本発明により得られたフェノール系ポリオールのOHVが前述した範囲で高い場合、具体的には、200mg KOH/g以上である場合には(a)法が好ましい。また、OHVが前述した範囲で低い場合、具体的には、300mg KOH/g以下である場合には

(b)法が好ましい。

【0044】ポリウレタン樹脂を製造する際に使用するポリイソシアネートは、ポリウレタンフォームを製造する際に使用するポリイソシアネートと同様である。使用量については後述する。鎖延長剤は、前記の架橋剤と同様のものが挙げられる。使用量は、活性水素化合物100重量部に対して0.1~20重量部である。

【0045】(a)ワンショット法の場合に、フェノール系ポリオールと併用してもよいポリオールは、先に説明したポリオールと同じである。但し、例えば、ポリエステルポリオールとポリテトラメチレングリコールは混合比率により非相溶となるため、混合物の外観が濁ることがあるので、これらを混合する場合は各々の化学的、物理的性質を把握した上で実施する。成形温度は、-20~150℃の温度範囲が好ましい。

【0046】(b)プレポリマー法の場合に、フェノール系ポリオールと併用してもよいポリオールは、先に説明したポリオールと同じである。プレポリマー法の場合、プレポリマー(以降、イソシアネート基末端プレポリマーと称する)を製造する際には、NCOインデックスが1.3~20.0、好ましくは1.4~12.0、さらに好ましくは1.5~9.0となるような量でポリイソシアネートを使用する。イソシアネート基末端プレポリマーの遊離イソシアネート基の含有量(以降、NCO%と略する)は、0.1~40.0重量%、好ましくは0.3~25.0重量%、さらに好ましくは0.4~18.0重量%であることが好ましい。

【0047】空気中の水分を硬化剤として得られる一液型硬化性組成物に用いられるイソシアネート基末端プレポリマーでは、NCO%は上記範囲の低い領域が好まし

い。また、1, 4-ブタンジオールやポリオキシアルキレンポリオール等のグリコール類、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のポリアミン化合物を硬化剤とする二液型硬化性組成物に用いられるイソシアネート基末端プレポリマーでは、一液型と比較して、上記範囲内の高めにNCO%が設計されることが好ましい。

【0048】イソシアネート基末端プレポリマーを製造する時の温度は50~120℃が好ましい。特に好ましくは70~105℃である。反応させる際には空気中の水分との接触をさけるため、不活性ガス存在下で反応させることが望ましい。不活性ガスとしては窒素、ヘリウム等が挙げられるが、窒素が好ましい。窒素雰囲気下2~20時間攪拌しながら反応を行う。触媒は使用しなくても良いが、使用する場合は前述したアミン化合物あるいは有機金属化合物が使用できる。これらの触媒は任意に混合して使用できる。これらの触媒のなかで特に、有機金属系触媒が好ましい。その使用量は、活性水素化合物100重量部に対して、0.0001~2.0重量部、好ましくは0.01~1.0重量部である。

【0049】イソシアネート基末端プレポリマーを製造する際に、反応前あるいは反応後、ポリイソシアネートあるいは活性水素化合物に不活性な有機溶媒を使用できる。有機溶剤の量としては、活性水素化合物とポリイソシアネートの合計重量に対して40重量%以下、好ましくは20重量%以下である。このような、溶剤は芳香族系、脂肪族系、脂環族系、ケトン系、エステル系およびエステルエーテル系のものが使用できる。例えば、トルエン、キシレン類、ヘキサン類、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等である。鎖延長剤は、前記と同様である。また、その使用量も前記と同様である。

【0050】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。実施例中の「部」は重量部を表す。実施例に示した各特性値は、下記方法により測定した。

(1) ポリオールの粘度(cps)

JIS K-1557に規定されるポリウレタン用ポリエーテル試験方法に準じ、B型粘度計で測定する。

(2) 末端の一級水酸化率(%)

ポリオールをアセチル化し、90MHzプロトン核磁気共鳴(NMR)スペクトルにより測定を行う。

(3) 反応性(sec.)

後述の実施例2、及び、比較例4~6と同様の方法でポリウレタンフォームを製造する際に、容器内における反応を観察して、発泡が開始される時間クリームタイム

(CT)、樹脂がゲル状になり樹脂を引き延ばすと糸を引くようになる時間ゲルタイム(GT)、及び、樹脂表面に触れてもべた付きのなくなる時間タックフリータイ

ム(TFT)を測定する。

【0051】(4) 低温寸法安定性(%)

後述の実施例2、及び、比較例4~6で得られたポリウレタンフォームを24時間室温で硬化した後、10cm×10cm×5cmの形状にサンプルを切り出し、見かけ密度を測定した後、-30℃で24時間放置した後の体積変化率を測定し、低温寸法安定性として評価する。物性試験方法は次のとおりである。

(5) 密度(kg/m<sup>3</sup>)

10 後述の実施例2、及び、比較例4~6で得られたポリウレタンフォームを24時間室温で硬化した後、10cm×10cm×5cmの形状に試験片を作成する。該試験片について、ASTM D-1622 59Tに規定される方法により測定する。

(6) 圧縮強度(kg/cm<sup>2</sup>)

前項(5)と同様の試験片について、ASTM-1621 59Tに規定される方法により測定する。

【0052】実施例1

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと略す)563.7部、水酸化カリウム2.0部を攪拌機のついたオートクレーブに入れ、プロピレンオキサイド84.6部を加え攪拌下100℃にて反応した。更に、反応温度を保持し反応を4時間続ける。続いて、エチレンオキサイド351.7部を4時間を要して導入する。更に、反応温度を保持し、反応を2時間続ける。重合終了後、後処理A(中和、脱水、濾過)を行い精製した。得られたフェノール系ポリオールは、水酸基価277mg KOH/g、粘度14,000cps/25℃、分子末端1級水酸化率95%であった(EO含量81重量%)。

30 総反応時間:10時間、後処理Aに要した時間:5時間、合計製造時間:15時間。反応を平易に進めることができ、且つ、重合終了後の後処理が極めて簡単であった。

【0053】比較例1

ビスフェノールA563.8部、酢酸ナトリウム1.67部、水422.8部を攪拌機の付いたオートクレーブに入れ、混合物を90℃に加熱し、エチレンオキサイド64.4部を3時間を要して導入する。更に、反応温度を保持し反応を2時間続ける。重合終了後、後処理B(水洗、減圧脱水)を実施してエチレンオキサイド反応物を得た。得られたエチレンオキサイド反応物231.2部、水酸化カリウム3.0部を攪拌機のついたオートクレーブに入れ、混合物を120℃に加熱し、エチレンオキサイド371.8部を4時間を要して導入する。更に、反応温度を保持し反応を2時間続ける。重合終了後、後処理A(中和、脱水、濾過)を行い精製した。得られたフェノール系ポリオールは、水酸基価273mg KOH/g、粘度11,000cps/25℃、分子末端1級水酸化率100%であった(EO含量100重量

%)。

総反応時間：11時間、後処理Aに要した時間：5時間、後処理Bに要した時間：10時間、合計製造時間：26時間。最初のエチレンオキシドの付加反応が終了した後、後処理Bが必要であり、工程が煩雑で、しかもそれに約10時間を要した。

後処理Bは、水500mlを添加して攪拌しながら90℃に加熱(所要時間：30分間)し、攪拌を30分間続けた。その後、30℃まで冷却した(所要時間：30分間)。反応物を固化し、上層の水相を系外に除去した

(所要時間：30分間)。この操作を3回繰り返した。次いで、90℃まで加熱し、2時間かけて減圧・脱気して10mmHgとし、さらに、10mmHgにおいて2時間脱気を続けて脱水した。

#### 【0054】比較例2

ビスフェノールA200、0部、水酸化カリウム0.69部を攪拌機のついたオートクレーブに入れ、混合物を100℃に加熱し、プロピレンオキシド145.1部を3時間を要して導入する。更に、反応温度を保持し反応を3時間続ける。重合終了後、後処理A(中和、脱

水、濾過)を行い精製した。得られたフェノール系ポリオールは、水酸基価280mg KOH/g、粘度90,000cps/25℃、分子末端1級水酸化率検出限界以下であった(EO含量0重量%)。

#### 【0055】比較例3

ビスフェノールA563、7部、水酸化カリウム2.0部を攪拌機のついたオートクレーブに入れ、プロピレンオキシド165.1部を加え攪拌下100℃にて付加した。更に、反応温度を保持し反応を4時間続ける。続いて、エチレンオキシド271.2部を4時間を要し

て導入する。更に、反応温度を保持し、反応を2時間続ける。重合終了後、後処理A(中和、脱水、濾過)を行い精製した。得られたフェノール樹脂ポリオールは、水酸基価276mg KOH/g、粘度21,000cps/25℃、分子末端1級水酸化率88%であった(EO含量62重量%)。

総反応時間：10時間、後処理Aに要した時間：5時間、合計製造時間：15時間。重合終了後の後処理が簡単であったが、分子末端の1級水酸化率が高いフェノール系ポリオールは得られなかった。

#### 【0056】実施例2、比較例4～6

〔表1〕に示した重量比率で、実施例1で得られたフェノール系ポリオール、比較例1～3で得られたポリオール、市販品ポリオール〔三井化学(株)社製、商品名：SU-460、水酸基価：450mg KOH/g〕、整泡剤〔日本ユニカー社製、商品名：SZ-1642、シリコン系〕、難燃剤〔大八化学(株)社製、商品名：トリス(2-クロロプロピル)フォスフェート〕、水、触媒〔活材ケミカル社製、商品名：Minico TM HD〕及び発泡剤〔ダイキン工業(株)社製、商品名：HCF C-141b〕を混合してレジンを調製した。得られたレジン液及びポリイソシアネート〔三井化学(株)社製、商品名：M-200(ポリメリックMDI)〕を共に20℃に温調した。レジン液とポリイソシアネートをNCOインデックスが1.0となる液比で混合し、6秒間激しく攪拌し、上端が解放された箱状の容器に注入した。容器を22℃、相対湿度40%の条件下で24時間放置し、ポリウレタンフォームを製造した。得られたポリウレタンフォームについて、上記方法により、反応性、密度、低温寸法安定性、及び圧縮強度を測定した。得られた結果を〔表1〕に示す。

#### 【0057】

#### 〔表1〕

		実施例 2	比較例 4	比較例 5	比較例 6
市販ポリオール (重量部)		50	50	50	50
実施例 1 ポリオール (重量部)		50	--	--	--
比較例 1 ポリオール (重量部)		--	50	--	--
比較例 2 ポリオール (重量部)		--	--	50	--
比較例 3 ポリオール (重量部)		--	--	--	50
整泡剤 (重量部)		1.5	1.5	1.5	1.5
難燃剤 (重量部)		20	20	20	20
水 (重量部)		2.5	2.5	2.5	2.5
触媒 (重量部)		1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤 (重量部)		25	25	25	25
ポリイソシアネート (NCOインデックス)		1.0	1.0	1.0	1.0
反応性 (sec)	CT	14	14	22	18
	GT	56	56	134	77
	TFT	89	89	198	120
密度 (kg/m <sup>3</sup> )		28.7	28.5	28.9	28.7
寸法安定性 (体積変化率) (%)		-0.9	-1.0	-3.0	-1.8
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	縦	2.0	2.0	1.4	1.5
	横	0.7	0.7	0.5	0.6

## 【0058】実施例 3

実施例 1 で得られたフェノール系ポリオール 100 g を 500 ml ポリカップに秤量し、これにポリイソシアネート〔三井化学 (株) 社製、商品名: M-200 (ポリメリックMDI)〕を NCO インデックスが 1.0 となる量、及び、触媒としてトリエチレンジアミン (濃度 16.5 重量% のジブピレングリコール溶液) 0.03 g を加え、3 分間攪拌 (300 rpm) した後、混合液を 10 mmHg の減圧下に 15 分間脱泡した。混合液をアルミニウム製モールド (200 mm × 200 mm × 1 mm) に流し込み、窒素雰囲気下、100 °C において 2 \*

\* 4 時間硬化させた後、脱型してポリウレタン樹脂を得た。

## 【0059】

【発明の効果】本発明により、水酸基価が 60 ~ 620 mg KOH/g、末端一級水酸化率が 90 % 以上であるフェノール系ポリオールが、煩雑な後処理操作なしで製造できる。また、本発明によりフェノール系ポリオールを製造し、更にそれを用いてポリウレタンフォームを製造することにより、反応性が良好で、優れた圧縮強度、及び低温寸法安定性を有するポリウレタンフォームを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 08 G 101:00)

C 08 L 75:04

(72)発明者 伊豆川 作

愛知県名古屋市中区丹後通 2 丁目 1 番地  
三井化学株式会社内